©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über den Feinbau des Gehlenit

Ein Beitrag zur Kenntnis der Melilithe

Von

Franz Raaz (Wien)

Mitteilung aus dem Mineralogischen Institut der Universität Leipzig

(Mit 7 Textfiguren und 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Dezember 1930)

Einleitung.

Die Deutung der Konstitution der Melilithe ist schon zu wiederholten Malen versucht worden, begegnete aber immer beträchtlichen Schwierigkeiten. Solange man bei so kompliziert gebauten Silikaten lediglich auf das vorliegende Analysenmaterial angewiesen war, haftete naturgemäß allen Erklärungsversuchen sehr der hypothetische Charakter an. Einen großen Schritt vorwärts bedeutete es zweifellos, als durch exakte mineralsynthetische Untersuchungen das binäre System Åkermanit—Gehlenit, zwei dem Melilith zugrunde liegende Endglieder, von J. B. Ferguson und A. F. Buddington[1] 1920 im Geophysical Laboratory of Washington erforscht wurde und die lückenlose Mischbarkeit dieser beiden Komponenten festgestellt werden konnte (binäre Mischkrystallbildung mit Schmelzpunktminimum).

Es stand weiters zu hoffen, daß vor allem durch Anwendung röntgenographischer Methoden Licht in die Frage nach dem Aufbau der Melilithe gebracht werde, um nach Ermittlung der Krystallstruktur der Hauptkomponenten ein Bild von der wahren Zusammensetzung und dem Feinbau dieser interessanten Mineralgruppe zu gewinnen.

B. Goßner und F. Mußgnug[2] haben als erste eine röntgenographische Untersuchung dieser Silikate in Angriff genommen, leider aber auch nicht mit durchwegs befriedigendem Erfolg. Die Entzifferung der Röntgenreflexe bei Gehlenit, beziehungsweise Melilith führte bei der Deutung der Raumgruppe zu mannigfachen Widersprüchen, so daß eine sichere Entscheidung nicht zu erreichen war. Schließlich wird die Raumgruppe $\mathfrak{D}_{4h}^{3}$ als einziger Ausweg angenommen und die Punktlagenbesetzung auf Grund dieser Zuordnung diskutiert.

---

[1] J. B. Ferguson und A. F. Buddington, The Binary System Åkermanit—Gehlenit. Americ. Journ. of Science, 1920, Vol. XLIX.

[2] B. Goßner und F. Mußgnug, Vergleichende röntgenographische Untersuchung von Kalknatronsilikaten. Zentralbl. f. Min. usw., Abt. A, 1928.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Um eine Klärung dieser strittigen Frage herbeizuführen, unternahm ich es im Jahre 1928 während meines Aufenthaltes als Rockefeller-Stipendiat im Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem, auf synthetischem Wege reines Gehlenitmaterial für eine Röntgenuntersuchung herzustellen, um die volle Sicherheit bezüglich der chemischen Zusammensetzung als einer wohldefinierten Verbindung aus dem Dreistoffsystem $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ zu haben.

Die Goßner'schen Untersuchungen waren an natürlichen Krystallen vorgenommen worden, welche infolge Verunreinigungen und Beimengung fremder Substanz (vor allem Calcit) für eine solche Untersuchung weniger geeignet erscheinen, andernteils liegt beim verwendeten Gehlenit (vom Monzoni) nicht das reine Endglied $2\,CaO.Al_2O_3.SiO_2$ vor, sondern schon teilweise die Åkermanitkomponente.

I. Die Durchführung der Synthesen.

Im Dreistoffsystem $CaO—Al_2O_3—SiO_2$, das von G. A. Rankin und E. S. Shepherd[1] untersucht und noch durch die gründliche Bearbeitung von G. A. Rankin[2] vervollkommnet wurde, finden wir als ternäre Verbindungen außer dem Anorthit $CaO.Al_2O_3.2\,SiO_2$, den Gehlenit von der Zusammensetzung $2\,CaO.Al_2O_3.SiO_2$ mit dem kongruenten Schmelzpunkt 1590° C. Starke Dissoziation in der Schmelze ist anzunehmen, da die Maxima dieser beiden Verbindungen im Raumdiagramm recht flach sind.

Da der verhältnismäßig hohe Schmelzpunkt des Gehlenit Schwierigkeiten bot, für die Synthese geeignete Öfen ausfindig zu machen, die es gestatten, in einwandfreier Atmosphäre Krystalle aus dem Schmelzfluß zu gewinnen (Kohlekurzschlußöfen nach G. Tammann mit Kohletiegeln konnten wegen reduzierender Wirkung nicht in Frage kommen), wurde vorerst versucht, nach dem Vorgang von W. Dyckerhoff[3] das vorhergesinterte Material im Knallgasgebläse niederzuschmelzen und nachher durch Tempern bei zirka 1100° C. zur Entglasung zu bringen.

Als Ausgangsmaterialien dienten:

SiO_2.	feinstes Krystallquarzmehl (Nr. 12 der Dörentruper Sand- und Tonwerke), das vorerst durch Kochen mit verdünnter HCl gereinigt (Fe-frei gemacht) und abfiltriert wurde.
Al_2O_3	von Kahlbaum (für wissenschaftliche Zwecke).
$CaCO_3$	gefällt, Kahlbaum, zur Analyse.

Das Sinterprodukt wurde noch durch Analyse auf die richtige stöchiometrische Zusammensetzung geprüft und dann in der üblichen Weise in Stäbchenform im Knallgasgebläse geschmolzen.

[1] G. A. Rankin und E. S. Shepherd, Zeitschr. f. anorg. Chem., *71* (1911).
[2] G. A. Rankin, Zeitschr. f. anorg. Chem., *92* (1915).
[3] W. Dyckerhoff, Inaug. Diss. Frankfurt a. M., 1925.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nach Entglasung des Schmelzproduktes ergab die optische Untersuchung die einachsigen Interferenzbilder von Gehlenittäfelchen; auch Brechungsquotienten und optischer Charakter stimmten mit den Literaturangaben überein. Doch war es kaum möglich, das gesamte Material homogen zu bekommen, da noch immer glasige Bestandteile enthalten waren.

Es wurde daher der Versuch unternommen, die Ausgangsmischung, welche zuerst durch längere Zeit (zirka 8 Stunden) in einem Platinschiffchen im Ni-Cr-Widerstandsofen bei 1100 bis 1200° gesintert worden war, durch Umschmelzen mit Na_2WO_4 in einem Platinwiderstandsofen zur völligen Krystallisation zu bringen. Nach Auswaschen des Natriumwolframats ergab dann die optische Untersuchung, daß auch auf diesem Wege keine durchgehende Homogenisierung des Umschmelzproduktes erreicht wurde. Die Reaktion der Komponenten war zwar wesentlich weiter fortgeschritten, als es durch Reaktion im festen Zustand durch bloßes, sehr lang andauerndes Sintern zu erzielen war, doch konnte solches Material auch für Debye-Aufnahmen nicht in Betracht kommen, geschweige denn für die Röntgenuntersuchung mittels anderer Verfahren.

Um brauchbare Krystalle für Laue-Aufnahmen und die verschiedenen Methoden des Drehkrystallverfahrens zu erhalten, kommt einzig und allein die Krystallisation aus dem Schmelzfluß über 1600° in Frage.

Eine neue Preßluftanlage (von der Firma Siemens-Schuckert), die für eine Reihe von Dujardin-Gebläseofen im K. W. I. für Silikatforschung eingerichtet worden war, erlaubte es, im günstigsten Fall in diesen Öfen Temperaturen bis 1630° zu erzielen.

Es wurde nun zum Zwecke guter Homogenisierung eine größere Menge Ausgangsmaterial (145 *g* brutto, d. i. 110 *g* der drei zur Reaktion gelangenden Oxyde CaO, Al_2O_3, SiO_2) vorbereitet und portionenweise je einen Tag in einem Pt-Schiffchen im Ni-Cr-Ofen und Heräus-Pt-Widerstandsofen gesintert, dann das gesamte Material nach neuerlichem gründlichem Pulverisieren ein zweites und in derselben Weise noch ein drittes Mal durchgesintert.

Die Analyse des Sinterproduktes ergab im Mittel ein Manko von 1·03 Molprozent SiO_2 (4·2 Gewichtsprozent), 0·60 Molprozent Al_2O_3 (2·4 Gewichtsprozent).

Das Sinterprodukt wurde nach Vornahme der entsprechenden Korrektur im Platintiegel in einem Dujardinofen über 1600° zum Schmelzen gebracht und durch langsame Abkühlung vollständige Auskrystallisation erreicht, indem es mehrere Stunden knapp unter der Erstarrungstemperatur (1590°) gehalten wurde.

Die optische Untersuchung ergibt gut krystallisierten Gehlenit, ohne glasiges Material; innere Spannungen waren nur vereinzelt bemerkbar.

Nach dem ersten Durchschmelzen, wozu fünf Tiegelfüllungen erforderlich waren, wurde das gesamte Material nochmals pulverisiert und ein zweites Mal geschmolzen. Dies schien nötig, um einwand-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

freie Homogenisierung (Beseitigung von Spannungen und etwaigen Schlieren) zu erzielen.

Das Resultat des zweiten Durchschmelzens war recht befriedigend. Eine Tiegelfüllung ergab ein auffallend klares Krystallisationsprodukt mit einem Stich ins Bläuliche, zwei andere Tiegelbeschickungen waren wohl auch gut krystallisiert, doch nicht so durchsichtig klar, sondern mehr milchig-weiß.

Schöne Wachstumsformen waren ebenfalls in Höhlungen an der Oberfläche des Schmelzproduktes erhalten worden, wovon die Abbildungen auf Tafel I (Fig. 1 und 2, sechsfach vergrößert) eine Vorstellung geben sollen. Es sind prismatisch-tafelförmige Gestalten mit der Basis (001) und dem tetragonalen Prisma (110), die eigentümliche Skulpturen auf den Prismenflächen zeigen.

Von dem klaren Krystallisationsmaterial, das für die Durchführung der röntgenographischen Strukturuntersuchungen herangezogen wird, wurde noch eine Analyse angefertigt, die die stöchiometrische Zusammensetzung von $2\,CaO\text{-}1\,Al_2O_3\text{-}1\,SiO_2$ mit ausreichender Genauigkeit wiedergibt:

	Molprozent
SiO_2.	24·65
Al_2O_3.	25·33
CaO..	50·02
	100·00

Der synthetische Gehlenit hat eine gute bis deutliche Spaltbarkeit nach der Basis, eine weniger gute nach (110); auch nach (100) konnte eine undeutliche Spaltbarkeit bemerkt werden. Die Härte ist 5 bis 6.

Das spezifische Gewicht wurde nach der Pyknometermethode zu 3·048 bestimmt.

Die optische Untersuchung ergibt den negativen Charakter der Doppelbrechung dieser optisch einachsigen Krystalle. Die Brechungsindizes stimmen mit den Literaturangaben für künstlichen reinen Gehlenit überein:

ω (für Na-Licht)	ε
1·669	1·658

Die Doppelbrechung 0·011 ist also verhältnismäßig stark im Vergleich zu natürlichen Gehlenitkrystallen, z. B. von Mexiko (Doppelbrechung nur 0·005).

II. Die Röntgenstrukturanalyse.

Die Hauptarbeit der röntgenographischen Untersuchung wurde im Röntgenlaboratorium des Mineralogischen Instituts der Universität Leipzig vorgenommen. Zunächst wurden Laue-Aufnahmen nach der Basis (001) gemacht, die in Fig. 1 und 2 wiedergegeben sind.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das Laue-Diagramm (Indizierung in gnomonischer Projektion) zeigt die volle Symmetrie der holoedrischen Krystallklasse D_{4h}. Es kommt daher mit Rücksicht auf den zentrosymmetrischen Effekt bei Durchstrahlungen die Zuordnung in eine der Klassen D_4, C_{4v}, V_d und D_{4h} in Frage. Zur Bestimmung der primitiven Translationen wurden nunmehr Schichtliniendiagramme nach M. Polányi angefertigt, und zwar für die Drehungsrichtungen [001], [110] und [100].

Eine solche Schichtlinienaufnahme ist in Tafel I (Fig. 3) wiedergegeben. Drehungsrichtung ist [001]; verwendet wurde Mo_K-Strahlung, der Kameradurchmesser betrug 114·6 *mm*.

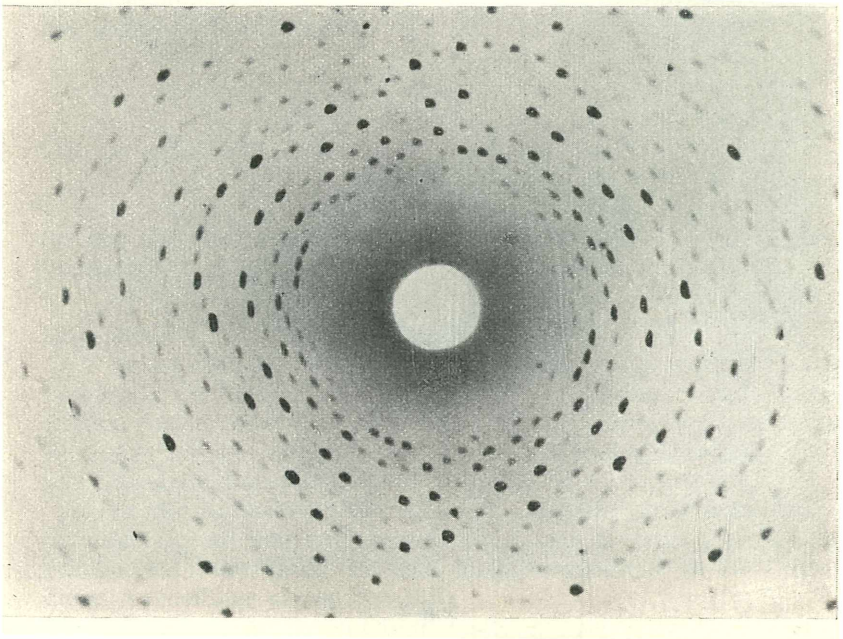

Fig. 1.

Die Auswertung ergab:

$$T_{[001]} = 5 \cdot 08 \text{ Å}.$$

Drei Schichtlinienaufnahmen mit Cu_K-Strahlung um [110] ergaben im Mittel:

$$T_{[110]} = 10 \cdot 89 \text{ Å}.$$

Eine weniger gute Schichtlinienaufnahme um [100] mit Cu-Strahlung führte zu dem Wert:

$$T_{[100]} = 7 \cdot 74 \text{ Å}.$$

Um diese Identitätsperioden genau festzustellen, wurden Schiebold'sche Schwenkaufnahmen von (001) um [100] und [110], sowie

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

von (110) um [1$\bar{1}$0] angefertigt, und zwar gemeinsam mit Kalkspat als Testobjekt zur Eichung des Plattenabstandes.

Die Aufnahme von (001) als Ausgangsfläche geschwenkt um die [100]-Richtung ergab den Netzebenenabstand

$$d_{(001)} = 5 \cdot 11 \text{ Å},$$

die andere Aufnahme um [110] den Wert

$$d_{(001)} = 5 \cdot 09 \text{ Å};$$

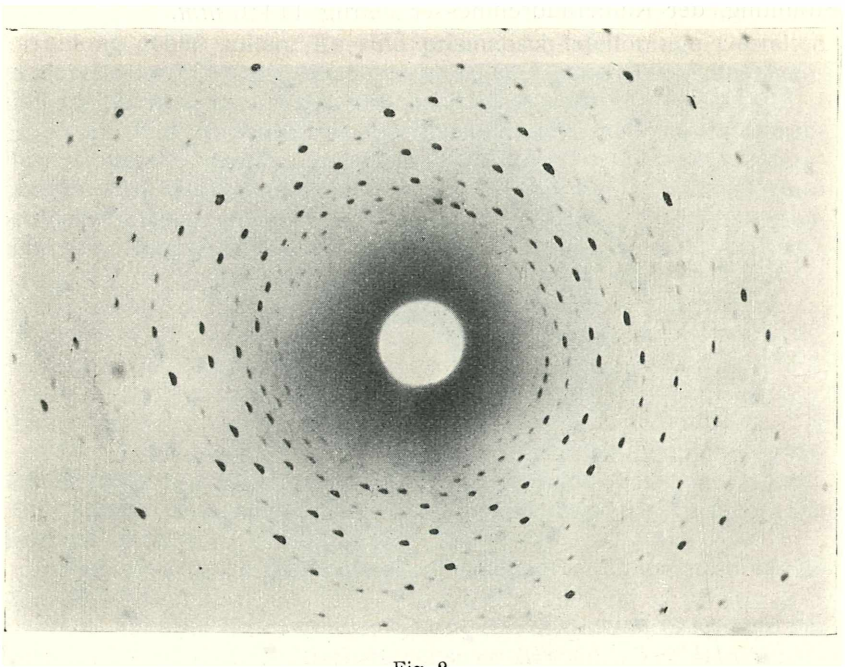

Fig. 2.

als Mittel dieser beiden, in guter Übereinstimmung stehenden Werte ist somit

$$d_{(001)} = 5 \cdot 10 \text{ Å}$$

als der genaue Wert der Gitterkonstanten in der *c*-Achsenrichtung anzunehmen. Gleichzeitig ist hiemit bewiesen, daß Innenzentrierung des Elementarkörpers nicht vorliegt. Überdies wurde zum Zwecke dieser Feststellung auch noch eine Schwenkaufnahme von (110) um die Raumdiagonale [1$\bar{1}$1] gemacht.

Die Schwenkaufnahme von (110) um die Zwischenachse [1$\bar{1}$0], gemeinsam mit Kalkspat, ergab als Netzebenenabstand

$$d_{(110)} = 5 \cdot 437 \text{ Å}.$$

Als genauen Wert der Translationsperiode in der [110]-Richtung müssen wir also

$$T_{[110]} = 2 \times 5 \cdot 437 = 10 \cdot 87 \text{ Å}$$

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

festlegen. Daraus folgt der Identitätsabstand in der a-Achsenrichtung mit

$$\frac{T_{[110]}}{\sqrt{2}} = 7 \cdot 69 \text{ Å}.$$

Der Elementarkörper ist somit das einfache tetragonale Prisma, die Translationsgruppe Γ_t, mit den Gitterkonstanten:

$$d_{(001)} = 5 \cdot 10 \text{ Å} = T_{[001]}$$
$$d_{(110)} = 5 \cdot 437 \text{ Å}; \; T_{[110]} = 10 \cdot 87 \text{ Å}$$
$$d_{(100)} = 7 \cdot 69 \text{ Å} = T_{[100]}.$$

Der Elementarkörper (in der Aufstellung nach Des Cloizeaux) hat somit die Dimensionen

$$a_0 = 7 \cdot 79 \text{ Å}$$
$$c_0 = 5 \cdot 10 \text{ Å}.$$

Daraus ergibt sich das Achsenverhältnis

$$a : c = 1 : 0 \cdot 663.$$

In den krystallographischen Winkeltabellen von V. Goldschmidt ist nach Des Cloizeaux das Achsenverhältnis mit

$$a : c = 1 : 0 \cdot 5658$$

angegeben.

Es ist verständlich, daß das krystallographisch ermittelte Achsenverhältnis von dem röntgenographisch gefundenen so erheblich abweicht, wenn man bedenkt, daß die morphologisch vermessenen Krystalle infolge ihrer Flächenarmut und schlechten Beschaffenheit nur unsichere Resultate liefern können.

In der Aufstellung von Miller[1] erscheint die a-Achse um 45° gedreht, so daß das auftretende tetragonale Prisma (110) als (100)-Fläche zu bezeichnen ist. Das Achsenverhältnis ist im Dana für diese Aufstellung angegeben mit

$$a : c = 1 : 0 \cdot 40006.^2$$

Die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper ergibt sich nach der Formel

$$n = \frac{\text{Volumen des Elementarkörpers} \times \text{spezifisches Gewicht}}{\text{Molekulargewicht} \times 1 \cdot 65} =$$

$$= \frac{301 \cdot 6 \times 3 \cdot 048}{274 \cdot 14 \times 1 \cdot 65} = 2 \cdot 03.^3$$

Es sind somit 2 Moleküle der Verbindung $Ca_2Al_2SiO_7$ im Elementarkörper enthalten.

[1] W. Phillips, Mineralogy, 1852, p. 379.

[2] Eine prinzipielle Ursache der Abweichung liegt allerdings in der Wahl der Grundfläche. Siehe B. Goßner und F. Müßgnug, l. c.

[3] $1 \cdot 65 \times 10^{-24}$.. Gewicht eines H-Atoms.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Bestimmung der Raumgruppe.[1]

Für die Bestimmung der Raumgruppe wurden die Schieboldschen Schwenkaufnahmen (siehe eine solche in Fig. 3) von (001) um [100], (110) um [1$\bar{1}$0] und [001] zugrunde gelegt. Geschwenkt wurde die Ausgangsfläche um 24° Die Aufnahmen sind mit Mo_K-Strahlung gemacht. Zur Ergänzung und Kontrolle wurden außerdem Weißenberg-Goniometeraufnahmen um [001] und [110] mit Cu_K-Strahlung angefertigt.

Die Indizierung der Schwenkaufnahmen geschah durch Umrechnung der Reflexpositionen der Platten, die am Cyklometer nach R. Groß vermessen wurden, ins reziproke Gitter, das mit dem konstruierten Indizesfeld zur Deckung gebracht wurde nach der

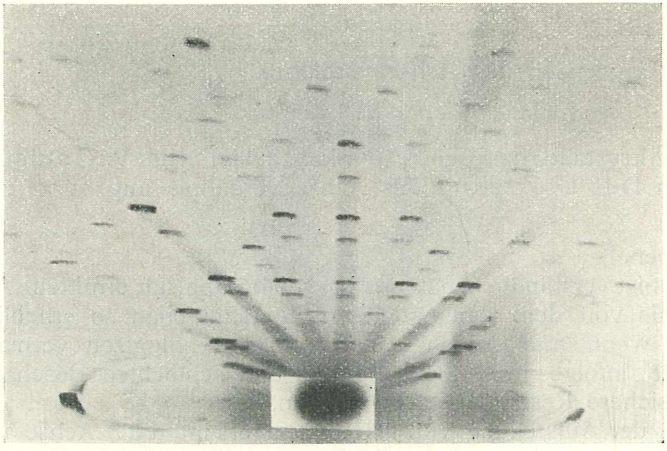

Fig. 3. Schwenkaufnahme von (110) um [1$\bar{1}$0]. Mo_K-Strahlung.[2]

von E. Schiebold angegebenen Methode.[3] Diese Art der Indizierung hat den großen Vorteil, daß zuverlässig alle Möglichkeiten auftretender Indizes überblickt und besonders nahe beieinander liegende sorgfältig überprüft werden können, um Verwechslungen zu vermeiden. Auf den Schwenkaufnahmen und Weißenbergaufnahmen wurden insgesamt 180 Interferenzen indiziert.

Die Zusammenstellung der Reflexionen ergab, daß alle Kategorien von Indizes vertreten waren, bis auf die ungeraden Ordnungen von (100); diese fehlten sowohl auf den Schwenkaufnahmen als auch in den Weißenbergdiagrammen. Es waren immer nur die geraden

---

[1] F. Raaz, Die Raumgruppe des Gehlenit. Akad. d. Wiss. in Wien, mathem.-naturw. Kl. (Akademieanz. Nr. 15 vom 26. Juni 1930).

[2] Diese Aufnahme läßt namentlich bezüglich zweier Reflexe eine gewisse Unsymmetrie erkennen, der aber keine strukturelle Bedeutung zukommt, wie der Vergleich mit Wiederholungsaufnahmen gezeigt hat.

[3] E. Schiebold, Die Drehkrystallmethode. Fortschr. d. Min. usw., *11* (1927).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ordnungen 200, 400, 600 und 800 vorhanden.[1] 14 Raumgruppen innerhalb jener auf Grund der Laue-Symmetrie (vgl. p. 649 oben) in Betracht kommenden vier Klassen (mit 54 Raumgruppen) fallen schon durch die Tatsache weg, daß sie der Translationsgruppe Γ_t' angehören, während wir die Translationsgruppe Γ_t gefunden haben.

Es bleiben mit Γ_t zur Diskussion:

I. $\mathfrak{C}_{4v}^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8}$.

II. $\mathfrak{V}_{d}^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8}$.

III. $\mathfrak{D}_{4}^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8}$.

IV. $\mathfrak{D}_{4h}^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16}$.

A. Positive Kriterien,

d. h. Auftreten eines für die betreffende Raumgruppe verbotenen Reflexes.

a) $h+k$ ungerade, vorhanden. Somit scheiden aus:

$\mathfrak{D}_{4h}^{3, 4, 7, 8, 11, 12, 15, 16}$.

$\mathfrak{V}_{d}^{5, 6, 7, 8}$.

Es bleiben alle $\mathfrak{C}_{4v}^{1-8}$ und $\mathfrak{D}_{4}^{1-8}$, ferner $\mathfrak{V}_{d}^{1-4}$ und $\mathfrak{D}_{4h}^{1, 2, 5, 6, 9, 10, 13, 14}$.

b) $h\,0\,l$ mit h ungerade, vorhanden; also Ausscheiden von:

$\mathfrak{D}_{4h}^{3, 4, 5, 6, 11, 12, 13, 14}$.

$\mathfrak{C}_{4v}^{2, 4, 6, 8}$.

$\mathfrak{V}_{d}^{5-8}$.

Es bleiben $\mathfrak{D}_{4h}^{1, 2, 9, 10}$, alle $\mathfrak{D}_{4}^{1-8}$, $\mathfrak{C}_{4v}^{1, 3, 5, 7}$, $\mathfrak{V}_{d}^{1-4}$.

c) $00\,l$. . mit l ungerade, kommt vor; es scheiden demnach aus:

$\mathfrak{D}_{4h}^{2, 4, 6, 8, 9, 11, 13, 15}$.

$\mathfrak{C}_{4v}^{5, 6, 7, 8}$.

$\mathfrak{D}_{4}^{3, 4, 5, 6, 7, 8}$.

$\mathfrak{V}_{d}^{2, 4, 6, 8}$.

Es bleiben $\mathfrak{D}_{4h}^{1}$ und $\mathfrak{D}_{4h}^{10}$, $\mathfrak{D}_{4}^{1}$ und $\mathfrak{D}_{4}^{2}$, $\mathfrak{C}_{4v}^{1}$ und $\mathfrak{C}_{4v}^{3}$, $\mathfrak{V}_{d}^{1}$ und $\mathfrak{V}_{d}^{3}$.

[1] Anmerkung: Bei der Schwenkaufnahme (001) um [100] war es ursprünglich zweifelhaft, ob die Indizes 102 oder 112, 302 oder 312, 303 oder 313 vorliegen, da die jeweiligen Punktpositionen im reziproken Gitter bei dieser Aufnahme nahe nebeneinander liegen und die Reflexe auf der Platte zum Teil nicht sehr deutlich waren, so daß eine sichere Entscheidung kaum zu treffen war. Doch konnten durch Wiederholung dieser Aufnahme wenigstens zwei dieser fraglichen Reflexe, nämlich 102 und 302, mit Sicherheit identifiziert werden, wodurch also nachgewiesen ist, daß auch $h\,0\,l$ mit h ungerade reflektiert.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

d) Da ferner auch $h\,0\,l$, mit l ungerade vorhanden, fällt noch weg:

$$\mathfrak{D}_{4h}^{10} \text{ und } \mathfrak{C}_{4v}^{3}.$$

Es bleiben $\mathfrak{D}_{4h}^{1}$, $\mathfrak{D}_{4}^{1}$ und $\mathfrak{D}_{4}^{2}$, $\mathfrak{C}_{4v}^{1}$, $\mathfrak{B}_{d}^{1}$ und $\mathfrak{B}_{d}^{3}$.

B. Negatives Kriterium,

d. h. aus dem Fehlen von Interferenzen wird auf die Raumgruppe geschlossen.

Fortfall von $h\,00$, mit h ungerade.

Dies als gültig vorausgesetzt, fallen von den unter *A, d)* genannten Raumgruppen fort:

$$\mathfrak{D}_{4h}^{1},\ \mathfrak{D}_{4}^{1},\ \mathfrak{C}_{4v}^{1}.$$

Es bleiben:

$$\mathfrak{D}_{4}^{2} \text{ und } \mathfrak{B}_{d}^{3},$$

unter der Voraussetzung, daß sich mindestens eine streuende Atomsorte in allgemeiner Punktlage befindet, so daß die gewöhnlichen Raumgruppenkriterien anwendbar sind.

Die beiden Raumgruppen $\mathfrak{D}_{4}^{2}$ und $\mathfrak{B}_{d}^{3}$, die also allein in Frage kommen, lassen sich nun röntgenographisch nicht weiter unterscheiden; es kommen ihnen dieselben Auslöschungskriterien zu.

Wir müssen sie somit beide als möglich gleichermaßen in Betracht ziehen und nun systematisch versuchen, mit jeder der beiden eine Struktur aufzubauen.

Da zeigt sich nun, wie im folgenden ausgeführt sein soll, daß es unmöglich ist, in der Raumgruppe $\mathfrak{D}_{4}^{2}$ eine mit den Raumverhältnissen verträgliche Struktur zu bauen.

In $\mathfrak{D}_{4}^{2}$ stehen folgende Punktlagen zur Verfügung:

Punktlagenbezeichnung nach Wyckoff[1]	Symmetrie	Koordinatensymbol des Punktkomplexes[2]
	V	$\left\{\frac{1}{2}\ 00\right\}$
$2\,b$.	V	$\left\{0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right\}$
$2\,c$..	C_1	$\left\{\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ u\right\}$
$4\,d$..	C_2	.... $\left\{\frac{1}{2}\ 0\ u\right\}$

[1] R. W. G. Wyckoff, The analytical expression of the results of the theory of space-groups (Washington, 1922).

[2] Koordinatenverschiebung gegenüber Wyckoff um $\frac{a}{2}$; Koordinatenanfangspunkt sodann im Schnittpunkt einer Tetragyre mit einer Helicodigyre // [110].

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Punktlagenbezeichnung nach Wyckoff	Symmetrie	Koordinatensymbol des Punktkomplexes
$4e$	C_2	$\left\{u, \frac{1}{2}-u, 0\right\}$
$4f$	C_2	$\left\{u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}\right\}$
$8g$.	C_1	$\{x\,y\,z\}$

Den zwei Molekülen Gehlenit im Elementarkörper kommt nach p. 651 die Formel zu

$$Ca_4Al_4Si_2O_{14}.$$

Die einzelnen Atomsorten können in folgender Weise auf die verschiedenzähligen Punktlagen aufgeteilt sein:

Ca_4	4 oder 2+2
Al_4	4 oder 2+2
Si_2	2
O_{14}	8+4+2 oder 8+2+2+2 oder 4+4+4+2 oder 4+4+2+2+2

Die zwei Si-Atome können nur in den $2a$- oder den $2b$-Lagen liegen mit der Symmetrie V, $2c$ mit C_4-Symmetrie kommt nicht in Frage, unter der Voraussetzung, daß eine definierte (SiO_4)-Baugruppe mit annähernd tetraedrischer Symmetrie existiert, wie in allen bisher untersuchten Silikaten gefunden wurde.

Das Bauschema (siehe Raumgruppensymmetrie in Fig. 4) wäre demnach folgendes:

Si. $\alpha)\ 2a;\ \beta)\ 2b$

Al_4. $\begin{cases} 2+2 & \text{Fall } A \\ \text{oder } 4 & \text{Fall } B \end{cases}$

Fall A: $Si_2+Al_2+Al_2$

α (1) $2a+\overbrace{2b+2c}^{Al_4}$ geht nicht, weil in den Lagen $2a+2b$ kein Platz (siehe unten)

α (2) $2a+2c+2c$ geht nicht: $2c+2c$ kein Platz

β (1) $2b+2a+2c$ geht nicht: $2b+2a$. kein Platz

β (2) $2b+2c+2c$ geht nicht: $2c+2c$ kein Platz

α (1) und β (1) geht nicht: Si und Al auf derselben Vertikalachse (das eine Atom in der a-Lage 000, das andere in der

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

b-Lage $00\frac{1}{2}$ haben nicht genügend Platz. Die halbe c-Achse beträgt nur 2·55 Å, der Abstand Si—Al erfordert aber mindestens 3 Å.[1]

α (2) und β (2) geht ebenfalls nicht: beide Al in $2c$-Lagen würden auf derselben C_4-Achse liegen. Mit $u = \frac{1}{4}$ würden alle

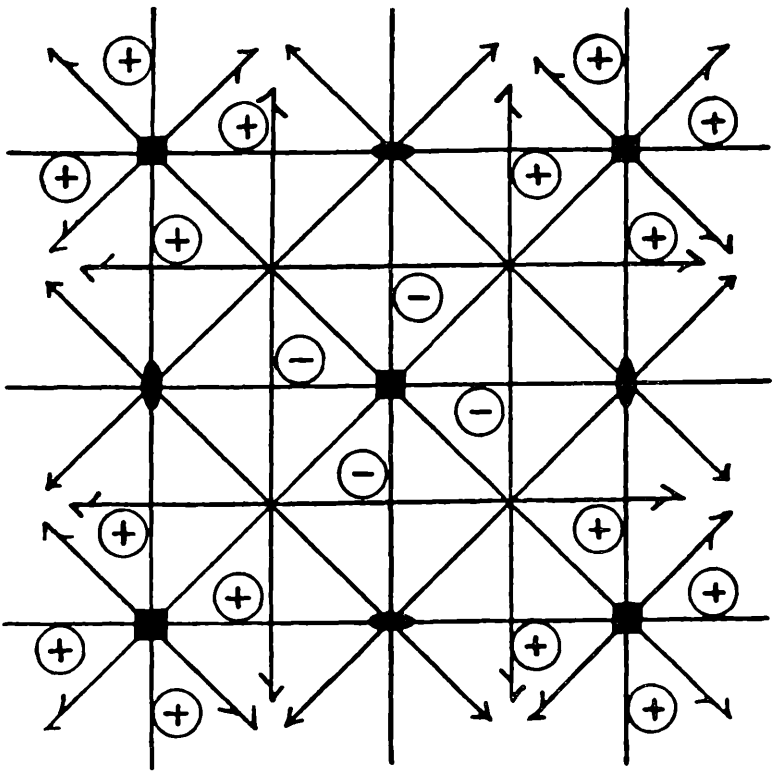

Fig. 4.

Al-Atome gleiche Abstände, nämlich $\frac{5 \cdot 10}{2} = 2 \cdot 55$ Å haben. Das ist unwahrscheinlich, weil der kleinste bisher gemessene Abstand Al—Al (bei Sechserkoordination) etwa 2·7 Å ist (vgl. W. L. Bragg); mit $\neq \frac{1}{4}$ würden je zwei Al-Atome noch näher aneinander liegen!

[1] Auf Grund der Beobachtung, daß niemals zwei (SiO_4)-, beziehungsweise (AlO_4)-Tetraeder miteinander eine Kante oder Fläche gemeinsam haben.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Fall B: Si_2+Al_4

	Si_2	Al_4	
α (1)	$2a+$	$4d$	geht nicht: Si und Al auf derselben vertikalen Deckachse und daher zu nahe
α (2)	$2a+$	$4e$	geht nicht: weil Si- und Al-Tetraeder gemeinsame Kanten hätten und Abstand zu klein
α (3)	$2a+$	$4f$	(siehe unten: Ca in $4e$)
β (1)	$2b+$	$4d$	geht nicht: Si und Al zu nahe, wie unter α (1)
β (2)	$2b+$	$4e$	(siehe unten: Ca in $4f$)
β (3)	$2b+$	$4f$	geht nicht: wie bei α (2) $2a+4e$

Betrachten wir noch die Möglichkeiten für die Unterbringung des Ca_4:

$2a+2b$ nicht möglich, weil der Abstand Ca—Ca auf der Vertikalen zu klein

$2a+2c$ nicht möglich, weil Ca in $2a$ dann zu nahe an Si in $2b$

$2b+2c$ nicht möglich, aus dem nämlichen Grunde

$2c+2c$ geht nicht, weil für Ca—Ca auf derselben Vertikalen kein Platz

$4d$ geht nicht, weil Abstand Si—Ca zu klein würde

$4e$ geht nicht, weil dann dem Al in $4f$ zu nahe und dem Si in $2a$ (siehe α (3))

$4f$ geht nicht, weil das Ca dem Al in $4e$ zu nahe und dem Si in $2b$ (siehe β (2)).

Da es sich somit als unmöglich erwies, mit der Raumgruppe $\mathfrak{D}_4^2$ eine Struktur zu bauen, bleibt nur die Raumgruppe $\mathfrak{V}_d^3$ übrig, mit der wir die Punktlagenbesetzung ohne Schwierigkeiten vornehmen können, wie im folgenden Abschnitt ausgeführt werden soll.

Die Bestimmung der Atomlagen in der Raumgruppe $\mathfrak{V}_d$.

In der Raumgruppe $\mathfrak{V}_d^3$, $\dot{4}\,\delta_0$ (beziehungsweise $\dot{4}\,\bar{s}\,[1/4]$) nach der Schiebold'schen Symbolik,[1] haben wir als resultierende Symmetrie folgende Symmetrieelemente (siehe Fig. 5):

// [001]: Tetrazentrogyroiden, zugleich Digyren durch: $000, \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$ mit Zentren in 0 und $\frac{1}{2}\,c$

// [100]: Helicodigyren durch: $0\,\frac{1}{4}\,0$, $0\,\frac{3}{4}\,0$; $0\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}$, $0\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{2}$.

[1] E. Schiebold, Über eine neue Herleitung und Nomenklatur der 230 krystallographischen Raumgruppen. Abh. Sächs. Akad. d. W., math.-phys. Kl., *40*, Nr. 5, Leipzig 1929.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

// [010]: Helicodigyren durch: $\frac{1}{5}00$, $\frac{3}{4}00$; $\frac{1}{4}\,0\,\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}\,0\,\frac{1}{2}$

// [001]: Digyren durch: $\frac{1}{2}00$, $0\,\frac{1}{2}\,0$.

// (110) und (1$\bar{1}$0): 1. Orthogleitspiegelebenen $\left(\text{mit der Gleitkomponente } \frac{d}{2}\right)$ durch: 000.

2. Spiegelebenen durch: $0\,\frac{1}{2}\,0$, beziehungsweise $\frac{1}{2}00$.

In der Raumgruppe $\mathfrak{V}_d^3$ stehen folgende Punktlagen zur Verfügung:

Bezeichnung nach Wyckoff	Symmetrie	Koordinatensymbol des Punktkomplexes
	S_4	$\{000\}$
$2\,b$..	S_4	$\{00\frac{1}{2}\}$
$2\,c$	C_{2v}	$\{0\frac{1}{2}u\}$
$4\,d$..	C_2	$\{00u\}$
$4\,e$	C_s	$\{u,\ \frac{1}{2}-u,\ v\}$
$8\,f$	C_1	$\{x\,y\,z\}$

Das Silicium kann in den $2\,a$- oder $2\,b$-Lagen liegen mit der Symmetrie S_4 oder in der $2\,c$-Lage mit der Symmetrie C_{2v}. Das Aluminium könnte auf zwei zweizählige Punktlagen verteilt sein oder in einer vierzähligen Lage liegen, nach dem Schema:

$$Al_4 \quad \begin{cases} 2+2 & \text{Fall } A \\ 4 & \text{Fall } B \end{cases}$$

Fall A: $Si_2+Al_2+Al_2$

α (1) $2\,a+\overbrace{2\,b+2\,c}$ (Si_2 / Al_4) in den Lagen $2\,a+2\,b$ kein Platz: Si und Al auf derselben Vertikalachse zu nahe

α (2) $2\,b+2\,a+2\,c$ $2\,b+2\,a$: dasselbe

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

β (1) $2a+2c+2c$ ... 2 Al auf derselben vertikalen Achse: zu nahe
(2) $2b+2c+2c$ ... dasselbe

γ $2c+2a+2b$ ... $2a+2b$ kein Platz für 2 Al auf derselben Vertikalen, siehe Fall α.

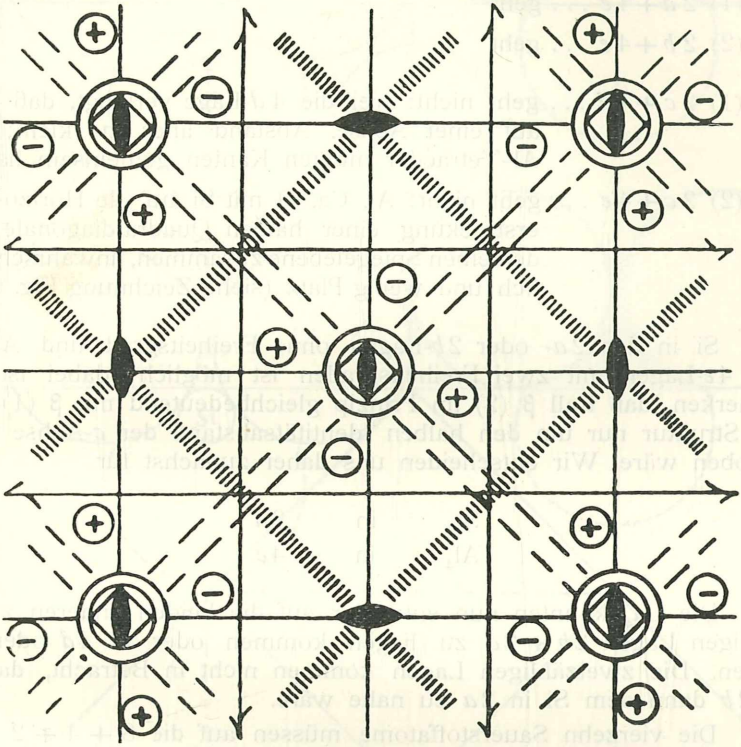

Fig. 5.

Fall α geht nicht, denn die halbe c-Achse beträgt nur 2·55 Å, der Abstand Si—Al müßte aber mindestens 3 Å sein, wenn wir auf Grund bisheriger Beobachtungen daran festhalten, daß niemals zwei (SiO_4)-, beziehungsweise (AlO_4)-Tetraeder miteinander eine Kante oder Fläche gemeinsam haben dürfen.

Fall β geht ebenfalls nicht: zwei Al auf der vertikalen Digyre (c-Lage) würden einander zu nahe kommen, da sie mindestens den Abstand 2·7 Å benötigen, aber selbst in der Lage $u=\frac{1}{4}$ nur 2·55 Å hätten.

Fall A ist also nicht möglich.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Fall *B*: Si_2+Al_4

α (1) $2a+4d$ geht nicht: Si und Al auf den Tetrazentrogyroiden kämen einander zu nahe

α (2) $2b+4d$ geht nicht aus demselben Grunde

β (1) $2a+4e$ geht

β (2) $2b+4e$ geht

γ (1) $2c+4d$ geht nicht: weil die $4d$-Lage verlangt, daß 2 Al auf einer Achse, Abstand aber zu klein; die Al-Tetraeder müßten Kanten gemeinsam haben

γ (2) $2c+4e$ geht nicht: Al, Ca, O mit Si auf die Horizontalerstreckung einer halben Quadratdiagonale auf derselben Spiegelebene zusammen, unwahrscheinlich und wenig Platz (siehe Zeichnung Fig. 6)

Si in den $2a$- oder $2b$-Lagen ohne Freiheitsgrad und Al in den $4e$-Lagen mit zwei Freiheitsgraden ist möglich; dabei ist zu bemerken, daß Fall β (2) im Prinzip gleichbedeutend mit β (1), da die Struktur nur um den halben Identitätsabstand der *c*-Achse verschoben wäre. Wir entscheiden uns daher zunächst für

Si_2 in $2a$
Al_4 in $4e$

Die Ca_4 könnten nun entweder auf die beiden anderen zweizähligen Lagen $2b+2c$ zu liegen kommen oder in $4d$ oder $4e$ liegen. Die zweizähligen Lagen kommen nicht in Betracht, da Ca in $2b$ dann dem Si in $2a$ zu nahe wäre.

Die vierzehn Sauerstoffatome müssen auf die $8+4+2$ verteilt werden, da eine weitere Verteilung auf drei zweizählige Lagen nicht mehr möglich, nachdem $2a$ bereits für Si vergeben ist.

Es hat sich also für die zwei Moleküle $Ca_2Al_2SiO_7$ im Elementarkörper folgende Verteilung ergeben:

Si_2 in $2a$
Al_4 in $4e$
Ca_4 ebenfalls in $4e$
O_{14} in $\begin{cases} 2c \\ 4e \\ 8f \end{cases}$ [1]

[1] O in zweizähliger Lage wäre zwar auch in $2b$ denkbar; aber die Entfernung Si—O*(b)* ist zu groß und es wäre keine weitere Viererkoordination (für Al) mehr möglich.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

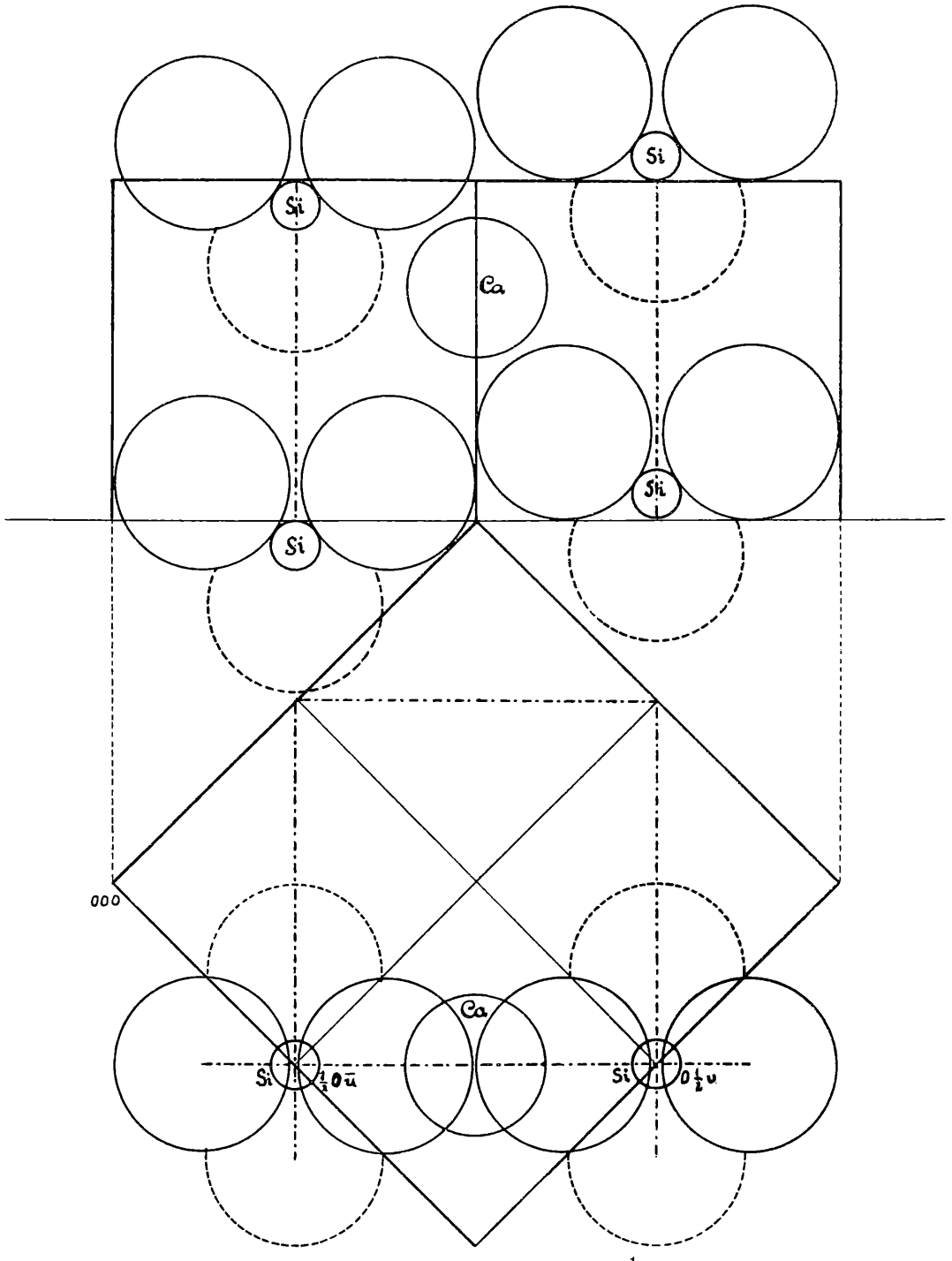

Fig. 6. Si in 2*c*-Lage. Al, Ca und O sollen in der Spiegelebene durch $\frac{1}{2}$ 00 liegen; für Al kein Platz. Grund- und Aufriß (letzterer // Spiegelebene). 1 *cm* der Zeichnung = 1 Å.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Si in den zweizähligen Punktlagen $2a$ ist tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen in $8f$-Lagen umgeben, mit einer Tetraederkante O—O = 2·70 Å. Der vertikale Parameter der $O_{(f)}$-Atome ergibt sich daraus zu $0{\cdot}19\,c_0$. Auch das Al ist tetraedrisch von O umgeben mit einer Tetraederkante 2·80 Å und legt hiedurch die horizontalen Parameter der $O_{(f)}$-Atome mit $x = 0{\cdot}15\,a_0$ und $y = 0{\cdot}09\,a_0$ fest.

Die Basis der Al-Tetraeder ist horizontal ($z = 0{\cdot}19$) und gebildet von zwei O-Atomen in $8f$-Lagen und einem O in der $2c$-Lage mit den Koordinaten $0\ \frac{1}{2}\ w$, $\frac{1}{2}\ 0\ \overline{w}$ ($w = -0{\cdot}19$). Dem Sauerstoffatom in der $4e$-Lage (mit den Koordinaten $u, \frac{1}{2} - u, w$), das die Spitze des Al-Tetraeders bildet, kommen gemäß der Tetraederkante von 2·80 Å die Parameter $u = 0{\cdot}35\,a_0$ und $w = -0{\cdot}26\,c_0$ zu. Das Al ungefähr in der Körpermitte des Tetraeders erhält die Parameter $u = 0{\cdot}35$ (wie $O_{(e)}$) und $w = 0{\cdot}05$. Schließlich ist noch die Lage des Ca (in $4e$) zu bestimmen. Es nimmt die Mitte des freien Raumes ein, der von den Si- und Al-Tetraedern gebildet wird. Das Ca ist so von acht Sauerstoffatomen umgeben und hat die Parameter $u = 0{\cdot}16$, $w = 0{\cdot}49$.

So ergibt sich eine Struktur für Gehlenit $Ca_2Al_2SiO_7$, wie ich sie in der vorläufigen Mitteilung (Akad. Anzeiger Nr. 18)[1] dargestellt habe. Dieses Raumgitter ist im wesentlichen isomorph mit der inzwischen von B. E. Warren[2] gefundenen Struktur des Åkermanit. Warren hat nicht die reine (synthetische) Verbindung $Ca_2MgSi_2O_7$ zur Röntgenuntersuchung herangezogen, sondern einen natürlichen Melilithkrystall vom Capo di Bove. Wie die Zusammenstellung der Analysenergebnisse in der Arbeit von H. Berman[3] zeigt, enthalten die Melilithe vom Capo di Bove nahezu die doppelte Anzahl ($Al+Fe^{III}$)-Atome als Mg. Daß jedoch seine Åkermanitstruktur richtig ist, geht daraus hervor, daß nun neuerdings auch die Struktur des Hardystonit ($Ca_2ZnSi_2O_7$) — also einer reinen Verbindung — bestimmt wurde[4] und sich dieses Mineral feinbaulich als völlig isomorph mit dem Åkermanit ($Ca_2MgSi_2O_7$) erweist; an Stelle des Mg tritt das Zn ein. Die Parameter sind identisch mit jenen in der Åkermanitstruktur, nur ist durch Eintritt des etwas größeren Zn^{+2} eine Verlängerung der a-Achse von 7·73 auf 7·83 Å eingetreten.

Das Ergebnis, daß die hier vorgeschlagene Gehlenitstruktur mit der von Warren bestimmten Åkermanitstruktur im Prinzip übereinstimmt, stellt uns vor die Tatsache, daß in den $2a$-Lagen in dem einen Falle Mg, in dem anderen Falle Si vorkommt, in den $4e$-Lagen wäre das Si des Åkermanit mit dem Al des Gehlenit vertauscht.

---

[1] F. Raaz, Die Struktur des synthetischen Gehlenit $2\,CaO.Al_2O_3.SiO_2$.

[2] B. E. Warren, The Structure of Melilite $(Ca, Na)_2\,(Mg, Al)_1\,(Si, Al)_2\,O_7$. Zeitschr. f. Kryst., Bd. 74, Heft 2.

[3] H. Berman, Composition of the Melilite group. The Americ. Mineralogist 1929, Vol. 14, No. 11.

[4] B. E. Warren and O. R. Trautz, The Structure of Hardystonite $Ca_2ZnSi_2O_7$. Zeitschr. f. Kryst., Bd. 75, Heft 5/6.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Diese Gruppierung würde der von H. Berman geäußerten Ansicht nahekommen, daß eine gegenseitige Vertretbarkeit von Mg, Al, Si möglich sein soll, nach der Summenformel $X_2\ Y_3\ O_7$, wobei

$$X = Ca^{+2}, Na^{+1}$$
$$Y = Mg^{+2}, Al^{+3}, Si^{+4}$$

bedeutet, natürlich unter Beachtung der Valenzabsättigung der Verbindungen. Das Ergebnis der Strukturbestimmungen läuft nun darauf hinaus, daß seine Dreiergruppe Y_3 eine weitere Teilung in (Mg, Si) einerseits und (Si, Al) anderseits erfahren würde.

F. Machatschki hat kürzlich zu den Ansichten Berman's Stellung genommen[1] und betont, daß er eine isomorphe Vertretung von Si und Mg für sehr unwahrscheinlich halte, daß dagegen nach den bisherigen Erfahrungen bei der Strukturbestimmung von Alumosilikaten das Al sowohl Mg als auch Si ersetzen könne, und schlägt als Summenformel der Melilithe die folgende vor:

$X_2\ Y\ Z_2\ (O, OH)_7$, wobei
$X = Ca^{+2}, Na^{+1}, (K^{+1})$
$Y = Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Al^{+3}$ (zum Teil) sowie Zn^{+2} (im Hardystonit)
$Z = Si^{+4}, Al^{+3}$ (zum Teil).

Das würde, auf unseren Extremfall des Gehlenit angewendet, besagen, daß wir statt der Formel $Ca_2Al_2SiO_7$ folgende Schreibweise wählen müßten:

$$Ca_2Al\,(AlSi)\,O_7.$$

Dann käme in die $2a$-Lage Al, die $4e$-Lage wäre abwechselnd mit Al_1 und Si_1 zu besetzen.[2]

Dies würde strukturell gesehen bedeuten, daß der Komplex bei gleicher Größe des Elementarkörpers nicht mehr die Symmetrie $\mathfrak{V}_d^3$, sondern nur die einer (rhombischen) Untergruppe ($\mathfrak{V}^3$ oder $\mathfrak{C}_{2v}^{11}$) besitzt und daß entweder die hieraus folgenden Abweichungen zu klein sind, um morphologisch bemerkt zu werden, oder es liegt eine komplizierte (mimetische) Zwillingsbildung vor (ähnlich wie bei Boracit, Analcim u. a.), von der bisher noch nichts bemerkt wurde.

Auch muß hier ausdrücklich betont werden, daß wir beim synthetischen Gehlenit eine scharf definierte Verbindung aus dem Dreistoffsystem $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ mit kongruentem Schmelzpunkt (1590°) vor uns haben und keinen Mischkrystall, in welch letzterem man atomare Substitutionen vorzunehmen naturgemäß gezwungen ist.

---

[1] F. Machatschki, Die Summenformel der Melilithe. Zentralbl. f. Min. usw., 1930 (A), Nr. 7.

[2] Die Diskussionen der Punktlagenbesetzung für die Raumgruppe $\mathfrak{D}_4^2$ und $\mathfrak{V}_d^3$ behalten auch dann ihre Gültigkeit, da an Stelle des Si^{+4} nun das größere Al^{+3} tritt und für die Al-Ionen in der vierzähligen Lage nur zur Hälfte Si-Ionen treten.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Im gegenwärtigen Zeitpunkt erscheint eine endgültige Entscheidung zwischen den beiden Strukturen nicht möglich, zumal auf Grund der Intensitäten sich kaum zwischen diesen beiden Möglichkeiten der Gehlenitstruktur unterscheiden läßt; denn die Streufaktoren ψ für Si und Al sind nicht erheblich voneinander verschieden. Überdies würde eine geringfügige Verschiebung der Sauerstoffatome in den $8f$-Lagen Platz greifen müssen, da nun das Sauerstofftetraeder um das Al in $2a$ eine geringe Aufweitung erfahren würde, dagegen das Tetraeder um $(Al_1\ Si_1)$ ein wenig verkleinert werden kann. In der Hauptsache wird es sich nur um die horizontalen Parameter x, y der $O_{(f)}$-Atome handeln.[1]

Berechnung der Intensitäten der Interferenzpunkte.

Wir gehen nun daran, die Strukturfaktoren aufzustellen, um dann die Intensitäten der Interferenzen der reflektierenden Netzebenen zu berechnen.

Der Strukturfaktor

$$\mathfrak{S} = \sum \psi \cos 2\pi (xh+yk+zl) + \sum \psi \sin 2\pi (xh+yk+zl)$$

nimmt für die allgemeine Lage $(8f)$ in der Raumgruppe $\mathfrak{V}_d^3$ folgende Form an:

$$\mathfrak{S} = S_{\cos}+S_{\sin} = 2\psi \cos 2\pi zl\,[A_1+A_2 \cos \pi (h+k)]+ \\ +2\psi \sin 2\pi zl\,[B_1+B_2 \cos \pi (h+k)],$$

wobei

$$A_1 = \cos 2\pi (xh+yk)+\cos 2\pi (xk-yh)$$
$$A_2 = \cos 2\pi (yh+xk)+\cos 2\pi (yk-xh)$$
$$B_1 = \cos 2\pi (xh+yk)-\cos 2\pi (xk-yh)$$
$$B_2 = \cos 2\pi (yh+xk)-\cos 2\pi (yk-xh)$$

1. $h+k$. .gerade: $\cos \pi (h+k) = +1$

$$\left.\begin{aligned} S_{\cos} &= 2\psi \cos 2\pi zl\,[A_1+A_2] \\ S_{\sin} &= 2\psi \sin 2\pi zl\,[B_1+B_2] \end{aligned}\right\} +$$

2. $h+k$. .ungerade: $\cos \pi (h+k) = -1$

$$\left.\begin{aligned} S_{\cos} &= 2\psi \cos 2\pi zl\,[A_1-A_2] \\ S_{\sin} &= 2\psi \sin 2\pi zl\,[B_1-B_2] \end{aligned}\right\} +$$

3. $l = 0$

ad 1. $\mathfrak{S} = S_{\cos} = 2\psi\,[A_1+A_2]$

ad 2. $\mathfrak{S} = S_{\cos} = 2\psi\,[A_1-A_2]$.

[1] Die probeweise vorgenommene Berechnung ergibt lediglich eine Änderung des einen horizontalen Parameters x ($= 0{\cdot}16$ statt $0{\cdot}15$); die Intensitätsverhältnisse stimmen dann ebenfalls.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zweizählige Punktlagen.

I. $2a$ $\quad \mathfrak{S} = S_{\cos} = \psi\,[1+\cos\pi\,(h+k)]$

$\alpha)$ $h+k$. .gerade. $\mathfrak{S} = 2\,\psi$,

$\beta)$ $h+k$. .ungerade. $\mathfrak{S} = 0$.

II. $2c$

$$\mathfrak{S} = \left\{\begin{aligned} S_{\cos} &= \psi\,\cos 2\pi\,ul\,(\cos\pi h+\cos\pi k)\,[1+\cos\pi\,(h+k)] \\ S_{\sin} &= \psi\,\sin 2\pi\,ul\,(\cos\pi k-\cos\pi h)\,[1-\cos\pi\,(h+k)] \end{aligned}\right\}+$$

$\alpha)$ für h und k. .beide gerade $\quad S_{\cos} = 2\,\psi\,\cos 2\pi\,ul$

$\beta)$ für h und k. .beide ungerade $\quad S_{\cos} = -2\,\psi\,\cos 2\pi\,ul$

$\gamma)$ für h und k. .gemischt $\quad S_{\cos} = 0$

$\alpha)$ h, k. .beide gerade: $\quad S_{\sin} = 0$

$\beta)$ h, k. .beide ungerade: $\quad S_{\sin} = 0$

$\gamma)$ h und k gemischt $\begin{cases} h \text{ gerade, } k \text{ ungerade:} & S_{\sin} = -2\,\psi\,\sin 2\pi\,ul \\ h \text{ ungerade, } k \text{ gerade:} & S_{\sin} = +2\,\psi\,\sin 2\pi\,ul. \end{cases}$

Vierzählige Lage $4e$.

$$\mathfrak{S} = \left\{\begin{aligned} S_{\cos} &= 2\,\psi\,\cos 2\pi\,vl\,[\cos 2\pi\,u\,(h-k)\,\cos\pi k+ \\ &\qquad +\cos 2\,\pi u\,(h+k)\,\cos\pi h] \\ S_{\sin} &= 2\,\psi\,\sin 2\pi\,vl\,[\cos 2\pi\,u\,(h-k)\,\cos\pi k- \\ &\qquad -\cos 2\,\pi u\,(h+k)\,\cos\pi h] \end{aligned}\right\}+$$

1. h, k. .beide gerade:

$$\mathfrak{S} = \left\{\begin{aligned} S_{\cos} &= 4\,\psi\,\cos 2\pi\,vl.\cos 2\pi\,uh.\cos 2\pi\,uk \\ S_{\sin} &= 4\,\psi\,\sin 2\pi\,vl.\sin 2\pi\,uh.\sin 2\pi\,uk \end{aligned}\right\}+$$

2. h, k. .beide ungerade:

$$\mathfrak{S} = \left\{\begin{aligned} S_{\cos} &= -4\,\psi\,\cos 2\pi\,vl.\cos 2\pi\,uh.\cos 2\pi\,uk \\ S_{\sin} &= -4\,\psi\,\sin 2\pi\,vl.\sin 2\pi\,uh.\sin 2\pi\,uk \end{aligned}\right\}+$$

3. h, k. .gemischt:

$\alpha)$ h gerade, k ungerade:

$$\mathfrak{S} = \left\{\begin{aligned} S_{\cos} &= -4\,\psi\,\cos 2\pi\,vl.\sin 2\pi\,uh.\sin 2\pi\,uk \\ S_{\sin} &= -4\,\psi\,\sin 2\pi\,vl.\cos 2\pi\,uh.\cos 2\pi\,uk \end{aligned}\right\}+$$

$\beta)$ h ungerade, k gerade:

$$\mathfrak{S} = \left\{\begin{aligned} S_{\cos} &= +4\,\psi\,\cos 2\pi\,vl.\sin 2\pi\,uh.\sin 2\pi\,uk \\ S_{\sin} &= +4\,\psi\,\sin 2\pi\,vl.\cos 2\pi\,uh.\cos 2\pi\,uk \end{aligned}\right\}+$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Intensität eines Reflexes von der Netzebene hkl haben wir durch folgende Formel zu berechnen gesucht:

$$J_{hkl} \sim P_{hkl} \left(\sum \psi \mathfrak{S}^2\right), \text{ wobei}$$

$$P = \frac{1+\cos^2 2\alpha}{\sin 2\alpha}$$

(Polarisationsfaktor nach W. L. Bragg);

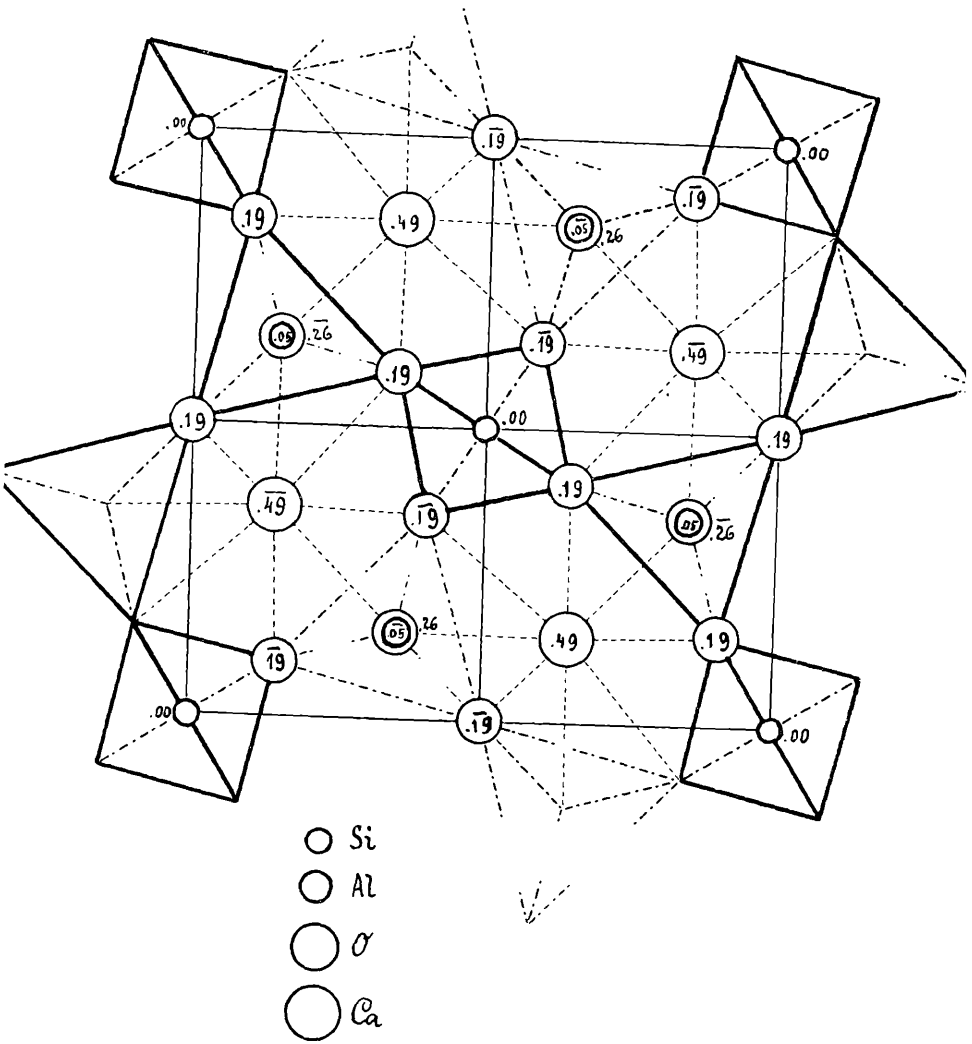

Fig. 7. Grundriß der Gehlenitstruktur.
(Die Ziffern bei den Atompositionen bedeuten die z-Koordinaten in Hundertsteln von c_0.)

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ψ sind die Streufaktoren für die einzelnen Atome der Elementarzelle in Abhängigkeit vom Glanzwinkel α,[1] $\mathfrak{S}$ die oben entwickelten Strukturfaktoren für die verschiedenen Netzebenen.

Die Struktur enthält insgesamt zehn Parameter, die mit Hilfe der Intensitätsberechnungen zu bestimmen sind.

Die folgende Tabelle gibt für eine größere Anzahl Netzebenen die berechneten Intensitätswerte an, die sich mit den beobachteten durchwegs in guter Übereinstimmung befinden. Die Hauptspektren der Schwenkaufnahmen wurden photometrisch registriert, die anderen Reflexe durch visuelle Beobachtung geschätzt. Es wurden nur Interferenzen berücksichtigt, die vom Hauptspektrum der Schwenkaufnahmen keinen zu großen Abstand haben.

Tabelle
der berechneten und geschätzten Intensitäten.

hkl		$\lvert\Sigma\psi S\rvert$	P	$P(\Sigma\psi S)^2$	Intensität (geschätzt)[1]	Anmerkung
001	3° 42·9′	20·15	15·33	6.230	*m*	
002	7 46·9	37·36	7·18	10.050	*st*	
003	11 49·2	43·19	4·59	8.570	*st*	
004	16 18·5	68·82	3·17	15.010	*st st*	Mo_K-Strahlung
110	3 40·4	7·99	15·51	993	*s*	
220	7 34·8	41·64	7·38	12.840	*st*	
330	11 20·5	77·20	4·80	28.700	*st st*	
440	15 10·8	72·69	3·45	18.300	*st*	
200	11 32	6·32	4·71	180	*s s*	
400	23 35	46·00	2·00	4.140	*m*	Cu_K-Strahlung
600	36 52	98·33	1·12	10.800	*st*	
800	53 8	19·78	1·12	440	*s*	
310	7 41·5	50·58	7·27	18.640	*st*	
420	11 24	47·02	4·77	10.570	*st*	Mo_K-Strahlung
530	15 11·5	30·62	3·45	3.240	*m*	
101	4 45	8·99	11·95	970	*s*	
201	6 36	41·42	8·53	14.620	*st*	
301	8 55	40·04	6·22	10.000	*st*	
401	11 23	17·11	4·78	1.400	*m*	
102	8 24	61·73	6·63	25.330	*st st*	
202	9 14	15·20	6·00	1.390	*m*	
302	11 19	10·09	4·81	490	*s*	
103	12 18·5	13·89	4·38	840	*s*	
203	13 10·5	19·34	4·06	1.520	*m*	
303	14 28·5	32·43	3·65	3.840	*m*	
403	16 10	32·29	3·20	3.340	*m*	
111	5 28	17·43	10·36	3.160	*m*	
112	8 48	30·84	6·31	6.010	*st*	
221	8 28·5	29·36	6·57	5.660	*st*	
222	10 57	17·32	4·99	1.500	*m*	

[1] Relativ innerhalb jeder Aufnahme.

[1] W. L. Bragg und J. West, A technique for the X-ray examination of crystal structures with many parameters. Zeitschr. f. Kryst. *69* (1929), p. 139.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Auf Grund der Intensitätsberechnungen, deren Resultate für 30 Netzebenen in vorstehender Tabelle zusammengestellt sind, ergeben sich als Parameter unserer Struktur näherungsweise folgende Werte:

Tabelle der Parameter.

Atom	Lage	u (x)	v (y)	w (z)
Si	$2a$	—	—	
Al	$4e$	0·35	—	0·05
Ca	$4e$	0·16	—	0·49
O	$2c$	—	—	— 0·19
	$4e$	0·35		- 0·26
	$8f$	0·15	0·09	0·19

Die Struktur mit diesen Parametern ist im Grundriß (Fig. 7) dargestellt.

Beachtenswert ist das Auftreten von Al_2O_7-Gruppen, indem je zwei Al-Tetraeder das Sauerstoffatom $O_{(c)}$ als gemeinsamen Eckpunkt haben.

III. Die chemischen Verhältnisse der Melilithe.

Über diesen Gegenstand ist neuerdings eine eingehende Studie von H. Berman[1] veröffentlicht worden, in der er sich mit den verschiedentlich aufgestellten Theorien zur Klärung der Frage nach Zusammensetzung der Melilithgruppe beschäftigt.

Eine dankenswerte Zusammenstellung von 23 Melilithanalysen hat der Autor auf Grund seiner allgemeinen Formel $X_2Y_3O_7$ in die atomare Zusammensetzung der einzelnen Melilithvorkommen umgerechnet, auf die Summe von 120 Atomen (10 Moleküle). Unter der Annahme, daß den natürlichen Melilithen vor allem die beiden Endglieder Åkermanit $Ca_2MgSi_2O_7$ und Gehlenit $Ca_2Al_2SiO_7$ zugrunde liegen, vergleicht er die umgerechneten Analysenzahlen mit den aus der Zusammensetzung Gehlenit-Åkermanit folgenden. Es ist dann eine konstante Summe für Mg+Al+Si von 30 Atomen gegenüber 70 Atomen Sauerstoff zu erwarten. In der Tat ergibt sich die Summe für Mg+Al+Si in allen Fällen sehr nahe an 30, wenn 70 Sauerstoffatome angenommen werden. Die Summe von Ca+Na = 20, die ebenfalls bei den meisten Melilithen annähernd erreicht ist, erklärt sich durch die Tatsache, daß sowohl Gehlenit als Åkermanit 20 Atome Ca enthalten; die teilweise Vertretung des Ca durch Na ist strukturell ohneweiters einzusehen. Sowohl A. N. Winchell[2] als auch H. Berman erklären den Eintritt des Na in den Aufbau

[1] H. Berman, Composition of the Melilite-Group, l. c.

[2] A. N. Winchell, The Composition of Melilite. Am. Journ. Sci., 5th Ser., Vol 8 (1924), p. 375.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der Melilithe durch Annahme einer Komponente $Na_2Si_3O_7$, von Berman als Natronmelilith (Soda melilite) bezeichnet. Winchell hat außerdem eine vierte Komponente angenommen, nämlich $Ca_3Si_2O_7$, so daß alle seine vier Komponenten, Åkermanit, Gehlenit, $Na_2Si_3O_7$ und $Ca_3Si_2O_7$ nach dem Grundschema R_5O_7 gebaut sind, wobei R die Summe aller Kationen einschließlich Si bedeutet.

Da aber H. Berman auf Grund seiner Zusammenstellung der atomaren Verhältnisse nur einige Analysen und mit ganz unwesentlichem Überschuß an Ca+Na über 20 findet, nimmt er statt der von Winchell vorgeschlagenen Komponente $Ca_3Si_2O_7$ die kieselsäurereichere $CaSi_3O_7$ an, die er Submelilith nennt. Damit versucht er das in einigen Analysen auftretende Manko an Ca (+Na) zu erklären.

Dem Verfasser erscheint es zu hypothetisch, als Komponenten von Mischkrystallen Verbindungen anzunehmen, die nach der experimentellen Durchforschung der betreffenden Systeme überhaupt nicht auftreten. Das gilt sowohl für den Submelilith $CaSi_3O_7$ als auch für den Natronmelilith $Na_2Si_3O_7$. Zur Erklärung der Konstitution solcher polynärer Systeme ist es wohl nicht ausreichend, rein rechnerisch die Analysenergebnisse zu berücksichtigen. Vielmehr muß sich der Versuch einer Deutung des Baues solcher Mischkrystalle vor allem auf die röntgenographischen Strukturanalysen der einzelnen Komponenten stützen, wie H. Berman ja selbst es als erstrebenswert hinstellt.

Zu diesem Zweck erscheint es aber erforderlich, die reinen Endglieder vorerst zu haben und die in Frage kommenden binären Systeme der betreffenden Endglieder mineralsynthetisch zu erforschen, wie das für das System Åkermanit-Gehlenit tatsächlich geschehen ist.[1]

Nur auf diese Weise kann eine genaue Kenntnis der physikalisch-chemischen Beziehungen gewonnen und durch röntgenographische Strukturbestimmung der bekannten Endglieder allein ein verläßlicher Einblick in den Bau solcher Silikate erreicht werden.

A. F. Buddington[2] hat außer der Feststellung der völligen Mischbarkeit der Gehlenit-Åkermanit-Komponenten auch versucht, die von W. T. Schaller[3] vorgeschlagenen zwei weiteren Endglieder Sarkolith $3CaO.Al_2O_3.3SiO_2$ und Natronsarkolith $3Na_2O.Al_2O_3.3SiO_2$ zur Synthese der Melilithe heranzuziehen. Doch ergibt sich da eine lückenlose Mischbarkeit nur in dem Falle, wenn ein feststehendes Verhältnis von 90% Kalksarkolith und 10% Natronsarkolith (»Lagoriolith«) als dritte Komponente den grundlegenden Åkermanit-, Gehlenitgliedern beigemischt wird.

---

[1] J. B. Ferguson and A. F. Buddington, The Binary System Åkermanit-Gehlenit, l. c.

[2] A. F. Buddington, On some Natural and Synthetic Melilites. Am. Journ. Sci. (5) *3* (1922), p. 35.

[3] W. T. Schaller, Mineralogic Notes, Ser. 3, Bull. U. S. G. S., Nr. *610* (1916), p. 109.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wie F. Machatschki[1] aufgezeigt hat, entspricht aber dieses Verhältnis von 90% zu 10% des Ca- und Na-Sarkolith an und für sich der Summenformel der Melilithe, so daß die Mischbarkeit unter diesen Bedingungen nicht zu verwundern ist. Es zeigt dies nur deutlich, wie überflüssig die Annahme aller möglichen »Teilkomponenten« ist, um die Analysenergebnisse der Melilithe mit der Theorie in Einklang zu bringen.

Um den Gehalt an dreiwertigem und zweiwertigem Eisen zu berücksichtigen, wird überdies auch ein Eisensarkolith $3CaO.Fe_2O_3.3SiO_2$ und ein Eisenåkermanit $2FeO.MgO.2SiO_2$ als Mischungsglieder angenommen.

Zusammenfassung.

Zwecks röntgenographischer Bestimmung der Krystallstruktur des Gehlenit wurde das reine Endglied $2CaO.1Al_2O_3.1SiO_2$ synthetisch hergestellt.

1. Bestimmung des Elementarkörpers und der Translationsgruppe. Elementarkörper und Translationsgruppe ist das einfache tetragonale Prisma mit den Kantenlängen

$$a_0 = 7 \cdot 69 \text{ Å}$$
$$c_0 = 5 \cdot 10 \text{ Å},$$

das Achsenverhältnis somit

$$a \quad c = 1 \quad 0 \cdot 663.$$

2. Die Anzahl Moleküle n im Elementarkörper wurde mit Hilfe des gefundenen spezifischen Gewichtes

$$s = 3 \cdot 048 \text{ zu}$$
$$n = 2 \cdot 03 \sim 2 \text{ bestimmt},$$

also sind 2 Moleküle $Ca_2Al_2SiO_7$ im Elementarkörper enthalten.

3. Bestimmung der Raumgruppe.

Auf Grund der Indizierung von Schiebold'schen Schwenkaufnahmen und Weißenbergaufnahmen, unter Heranziehung von Laue-Diagrammen und Debyeaufnahmen ergibt sich eine der beiden Raumgruppen

$$\mathfrak{D}_4^2 \text{ oder } \mathfrak{B}_d^3.$$

Die Diskussion der Punktlagenbesetzung führt zur Ausscheidung von $\mathfrak{D}_4^2$, da es in dieser Raumgruppe unmöglich ist,

[1] F. Machatschki, Die Summenformel der Melilithe, l. c.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

eine mit den Raumverhältnissen verträgliche Struktur zu bauen: es ist dadurch

$$\mathfrak{B}_d^3$$

als die einzig mögliche Raumgruppe bestimmt.

4. Punktlagenbesetzung.

Die Bestimmung der Atomlagen in der Raumgruppe $\mathfrak{B}_d^3$ und ihre Verifizierung durch Intensitätsberechnungen mit Hilfe des Strukturfaktors ergibt einen Feinbau des Gehlenit, der mit jenem des Åkermanit $Ca_2MgSi_2O_7$ im wesentlichen übereinstimmt.

Die Folgerung aus dieser Feststellung hinsichtlich der Ionen-Isomorphie und die hieraus sich ergebende Konstitution der Melilithe wird erörtert.

Am Schlusse meiner Ausführungen möchte ich Herrn Prof. Dr. E. Schiebold, in dessen Röntgenabteilung der größte Teil der vorliegenden Untersuchung ausgeführt worden ist, meinen wärmsten Dank für Rat und Tat zum Ausdruck bringen. Ihm allein ist es zu verdanken, daß diese Arbeit, welche zu Ostern 1929 infolge Ablaufes des Rockefellerstipendiums mitten in den experimentellen Untersuchungen abgebrochen werden mußte, durch mehrmaligen kurzfristigen Aufenthalt im Mineralogischen Institut Leipzig weitergeführt und beendet werden konnte.

Ferner obliegt es mir, den betreffenden Institutsdirektoren, Herrn Prof. W. Eitel vom Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem und Herrn Prof. K. H. Scheumann des Mineralogischen Instituts der Universität Leipzig, meinen ergebensten Dank zu sagen, daß sie mir die Mittel ihrer Institute für diese Arbeit freundlichst zur Verfügung gestellt haben. Herrn Assistenten M. Mehmel danke ich für mannigfache Unterstützung bei der experimentellen Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt auch der Rockefeller Foundation (Natural Sciences), sowie dem Vorstand des Mineralogischen Instituts der Universität Wien, Herrn Prof. E. Dittler, der mich für das erhaltene Research-Fellowship in Vorschlag gebracht hat.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

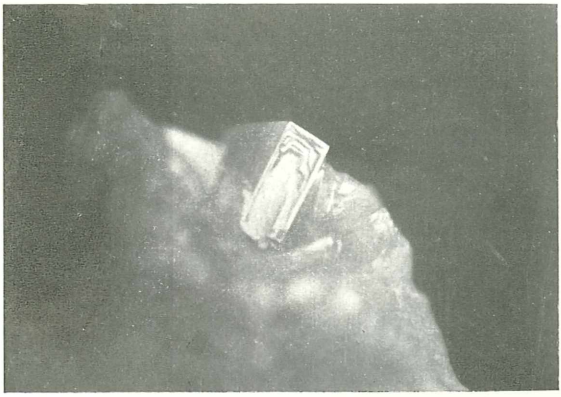

Fig. 1.

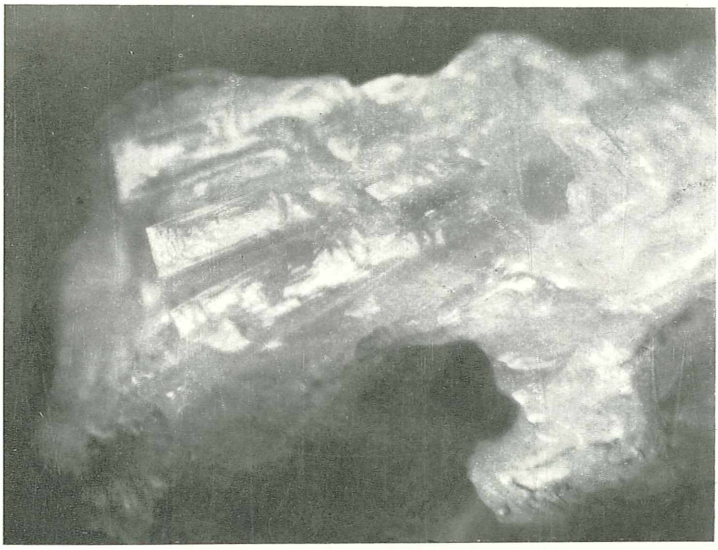

Fig. 2.

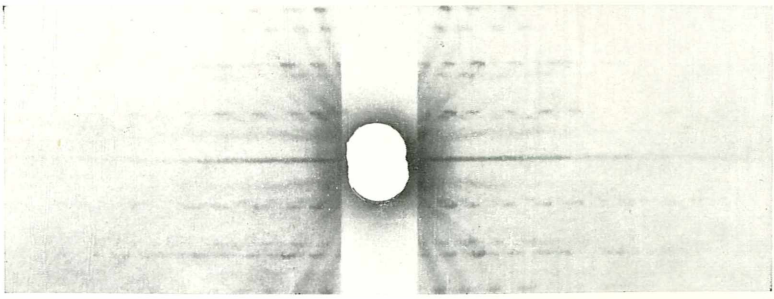

Fig. 3.